

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-119413

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/00
B41C 1/05
B41N 1/14
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/027

(21)Application number : 09-276943

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 09.10.1997

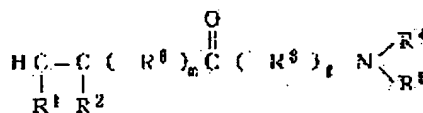
(72)Inventor : URANO TOSHIYOSHI
YAMAOKA TSUGIO

(54) DIRECT PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct photosensitive lithographic printing plate high in sensitivity and image reproducibility and superior in ink receptivity in an image and the like.

SOLUTION: In the direct photosensitive lithographic printing plate where the photosensitive layer containing a light absorber for 600-1300 nm wavelength lights and an organic polymer and a hydrophilic layer are formed in this order on a support, and the hydrophilic layer formed on the photosensitive layer contains the graft polymer of a hydrophilic acrylic monomer represented by the formula, in which each of R1 and R2 is H atom or an alkyl group; each of R3 and R6 is an alkylene or alkyleneoxy group or the like; each of R4 and R5 is H atom or a cellulose residue or the like; and each of (l) and (m) is 0, 1, 2, or 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-119413

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3
B 4 1 C 1/05		B 4 1 C 1/05
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
	5 0 5	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-276943

(22) 出願日 平成9年(1997)10月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦野 年由

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山岡 亜夫

千葉県船橋市本中山3丁目22-7

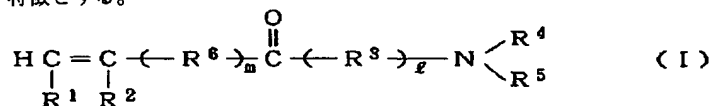
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ダイレクト感光性平版印刷版

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 感度、画像再現性が高く、画線部のインク着肉性等に優れたダイレクト感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 基板上に、基板から、600～1300 nmの光を吸収する光吸収剤及び有機高分子物質を含有する感光性層、及び親水性層がこの順に形成されてなるダイレクト感光性平版印刷版において、親水性層が感光性層表面に形成された下記一般式 (I) で示される親水性アクリル系単量体のグラフト重合体を含有することを特徴とする。

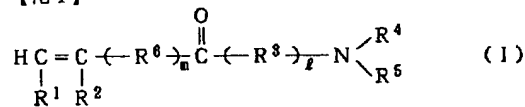


(式中、R¹、R²は、水素原子、アルキル基を、R³、R⁶は、アルキレン基、アルキレンオキシ基などを、R⁴、R⁵は、水素原子、セルロース残基などを示す。l及びmは、0～3の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、該基板から少なくとも、600～1300nmの光を吸収する光吸収剤及び有機高分子物質を含有する感光性層、及び親水性層がこの順に形成されてなるダイレクト感光性平版印刷版において、前記親水性層が、少なくとも感光性層表面に形成された下記一般式(1)で示される親水性アクリル系単量体をグラフト重合させた親水性アクリル系重合体を含有することを特徴とするダイレクト感光性平版印刷版。

【化 1】



(式中、R¹、R²は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキル基を示し、R³、R⁶は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンアミノ基を示し、R⁴、R⁵は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキル基、セルロース残基、HR¹C=CR²(R⁶)_mC(O)C(R³)₁NH-基を示す。また、NR⁴R⁵は一緒になって、ヘテロ環基を形成しても良い。l及びmは、それぞれ独立して、0～3の整数を示す。)

【請求項 2】 光吸収剤が有機ホウ酸塩色素であることを特徴とする請求項 1 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 3】 基板を構成する基材の熱伝導度が0.2W/mK以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 4】 基材の密度が2.0g/cm³以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 5】 基板が、前記基材と該基材の表面(感光性層側)に設けられたインク着肉性層とから成ることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 6】 インク着肉性層が発泡プラスチックからなることを特徴とする請求項 5 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 7】 発泡プラスチックが発泡ポリエチレンテレフタレート、発泡ポリプロピレン、または発泡ポリエチレンであることを特徴とする請求項 6 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 8】 インク着肉性層の密度が1.5g/cm³以下であることを特徴とする請求項 5 乃至 7 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【請求項 9】 基材の裏面に補強層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 8 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

刷版。

【請求項 10】 感光性層が、硝化度2～13であり且つ平均重合度20～200であるニトロセルロースを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 に記載のダイレクト感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はデジタル画像データから半導体レーザーあるいは、これに準ずる高密度光露光の可能な光源を用い、直接、平版印刷版を形成し得るダイレクト感光性平版印刷版に関する。更に詳しくは、基板上に該基板から少なくとも感光性層及び親水性層をこの順に有するダイレクト感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、近赤外半導体レーザー及びコンピュータを用いるデジタル画像処理技術の進歩に伴い、コンピュータ上で形成されたデジタル画像データから印刷版用銀塩フィルムを用いることなしに直接感光性平版印刷版上に近赤外半導体レーザーで走査露光を行い、露光部分を不溶化した後水溶液現像処理(湿式現像処理)により画像を形成し製版する、あるいは露光部分を劣化させ、又は昇華、溶解させ除去する(乾式現像処理)ことにより画像を形成し製版する、レーザーダイレクト製版技術が注目されている。

【0003】 該デジタル印刷システムに使用される、ダイレクト感光性平版印刷版に関しては、種々の試みがなされているが、例えば、(イ)支持体上に感光性層、親水性層をこの順に塗設し、感光性層の露光部のアブレーションにより生ずる熱に応答して、同時に親水性層を溶解し、揮発あるいは燃焼等により除去するもの(特開平7-314934、特開昭55-105560、特開昭54-6603)、(ロ)透明支持体上に感光性層を塗設した転写シートを親水化処理を施した印刷版基板上に、感光性層と親水化表面とが合うように重ねた後、転写シートの支持体側よりレーザー露光し、露光部の感光性層をアブレーションさせることにより該基板表面に転写させるもの(特開昭50-102402)、(ハ)レーザー照射により、親水性の感光性層を疎水化させるもの(特開平7-1850)等が知られている。これらのうち(イ)の方法が画像形成処理が最も簡便であり、また、通常画質より優れたものが得られ易いのでより好適と考えられている。

【0004】 しかしながら、上記(イ)の方法のアブレーションを利用する従来のレーザーダイレクト感光性平版印刷版においては、親水性層の強度と除去性を両立させることが困難であった。即ち、耐刷性を確保する目的で親水性層の強度を上げると、除去性が低下し、それに伴って感度、画像再現性、画線部分のインク着肉性が低下する傾向があった。

【0005】

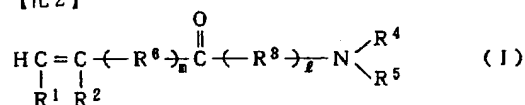
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アブレーションによる親水性層の除去性を高めることにより、感度、画像再現性が高く、画線部のインク着肉性に優れたダイレクト感光性平版印刷版を提供しようとするものである。また、本発明の他の目的は、親水性層の強度と除去性を共に備えることにより、耐刷性及び、感度、画像再現性、インク着肉性等の印刷適性のいずれにも優れたダイレクト感光性平版印刷版を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々検討の結果、親水性層に特定の重合体を含有させることにより、かかる目的を達成し得ることを知った。すなわち、本発明の要旨は、基板上に、該基板から少なくとも、600～1300nmの光を吸収する光吸収剤及び有機高分子物質を含有する感光性層、及び親水性層がこの順に形成されてなるダイレクト感光性平版印刷版において、前記親水性層が少なくとも感光性層表面に形成された下記一般式(1)で示される親水性アクリル系単量体をグラフト重合させた親水性アクリル系重合体を含有すること

【0007】

【化2】



【0008】(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^3 、 R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンアミノ基を示し、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキル基、セルロース残基、 $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2(\text{R}^6)_m\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}^3)_1\text{NH}-$ 基を示す。また、 NR^4 、 R^5 は一緒になって、ヘテロ環基を形成しても良い。1及びmは、それぞれ独立して、0～3の整数を示す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる好ましい基板は、通常の平版印刷機にセットできるたわみ性を有し、印刷時にかかる荷重に耐えうるものであれば、特に限定されるものではないが、更にかかる従来の基板としての機能に加え、感光性層に吸収された光のエネルギーにより発生した熱が基板を伝わり拡散することを防ぎ、感光性層及び親水性層のアブレーションの効果を高める機能を有するものが好ましい。該基板は以下詳細に説明する如く、基板の構成の中心要素となる基材(以下、単に基材と称す)自体で使用することもできるが、種々の機能を付加する目的で、該基材とその感光性層側表面(以

下、単に表面という)に設けられたインク着肉性層及び/又は裏面に設けられた補強層とから成るもの(以下、複合基板と称す)も用いられる。

【0010】前記アブレーションの効果を高める機能を発現させる目的においては、基材は熱伝導度が低いものであるほど断熱性に優れ即ち熱の拡散を防ぐため好ましい。本発明に用いられる基材としては、300K(27℃)における熱伝導度が通常0.2W/mK以下のものが好ましく、さらに熱拡散の防止効果を高めるためには、0.15W/mK以下のものが好ましい。

【0011】また、熱伝導度を低く抑え、断熱効果を高めるために、基材の材料中に空気等の気体を含有したもの、即ち密度の低いものが好ましく用いられる。前記断熱効果を高めるために、基材の密度は2.0g/cm³以下が好ましく、1.5g/cm³以下が更に好ましい。該基材の具体例としては、上質紙、樹脂加工紙、コート紙、アート紙、写真印画紙原紙、ポリプロピレン等から作製された合成紙等の紙類；木板；ポリエチレンテレフタレートシート、ポリプロピレンシート、ポリエチレンシート、ポリスチレンシート或いはこれらの発泡体等の発泡していても良いプラスチックシート；アルミ板、銅板等の金属板を挙げることができるが、基板の寸法安定性、インクに含まれる溶剤等に対する耐薬品性、断熱性等の観点から、コート紙、アート紙、写真印画紙原紙、樹脂加工紙、合成紙、発泡ポリエチレンテレフタレートシート、発泡ポリプロピレンシート、発泡ポリエチレンシートが好ましい。

【0012】基材の厚さは10μm～3mm、好ましくは20μm～1mm、更に好ましくは50μm～500μmである。本発明に用いられる基材の感光性層側(以下表面という)には、感光性平版印刷版の画像部のインク着肉性を高めるために、適当なクッション性を有し、インクローラーとの密着性が高く、インク転写性を高める効果のあるインク着肉性層を設け、複合基板を作製することができる。

【0013】インク着肉性層の具体例としては、例えばポリエチレンテレフタレートシート、発泡ポリエチレンテレフタレートシート、ポリプロピレンシート、発泡ポリプロピレンシート、ポリエチレンシート、発泡ポリエチレンシート等が挙げられ、これらを例えばラミネーション等により基材表面に接合して用いることができる。これらの内、密度が1.5g/cm³以下の発泡ポリエチレンテレフタレートシート、発泡ポリプロピレンシート、発泡ポリエチレンシートがインク着肉性と共に、断熱効果を高める作用があり好ましい。また、インク着肉性層を設けることにより印刷版の耐久性も向上する。該インク着肉性層の厚さは10μm～1mm、好ましくは20μm～100μm、更に好ましくは20μm～75μmである。

【0014】また、本発明に用いられる基材の裏面に

は、印刷版の耐久性を高める目的で補強層を設けることができる。補強層を設けるために使用される補強用シートとしては、前記基材に使用されるもの；前記インク着肉性層に使用されるもの；アルミ板、銅板、鉄板等の金属板；アルミ箔等の金属箔等から適宜選択して用いることができる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレートシート、発泡ポリエチレンテレフタレートシート、アルミ板が好ましい。補強層の厚さは $10\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、更に好ましくは $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ である。

【0015】さらに、本発明においては基材の表面にインク着肉性層を設け、且つ裏面に補強層を設けた複合基板を作製することもできる。これら基材、インク着肉性層、及び補強層は前述の如く、それぞれ断熱効果、インク着肉性、耐久性を主たる目的としているので、感光性印刷版としての性能を向上させるために、それぞれの特徴を生かし、互いの不足を補うように適宜多層化することが好ましい。このため、ある材料の基材に同種の材料をインク着肉性層及び／又は補強層として接合する場合もあるが、その場合は、断熱効果、インク着肉性、耐久性のそれぞれを満足するため、目的に見合ったグレードの材料を適宜選択すればよい。また、複合基板の場合には、複合基板全体の熱伝導度が低いことが重要であることは言うまでもないが、少なくとも断熱領域を確保するために、基材自体が断熱性であることが好ましく、表面に設けたインク着肉性層も断熱性であることが好ましい。

【0016】本発明に用いられる好ましい複合基板の具体例としては、例えば厚さ $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ のアート紙、上質紙、樹脂加工紙、合成紙あるいはコート紙の表面に、インク着肉性層として $20\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートシート、発泡ポリエチレンテレフタレートシート、ポリプロピレンシート、発泡ポリプロピレンシート、ポリエチレンシート、あるいは発泡ポリエチレンシートをラミネートしたものが挙げられる。更に、この複合基板の裏面に、補強層として、前記インク着肉性シートと同種のものあるいは、 $100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ のアルミ板をラミネートした3層のものが挙げられる。

【0017】基材にインク着肉性シートあるいは補強用シートをラミネートする際には、ラミネートする2つのシート面のどちらか、あるいは両方に例えば特開平2-225087号公報に記載のウレタン樹脂等の接着剤を $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の厚さに塗布した後、 $70\sim 150$

℃、 $0.1\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $0.1\sim 50\text{m}/\text{s}$ の条件にてラミネートし、基材にインク着肉性層あるいは補強層を形成することが好ましい。

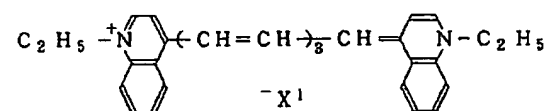
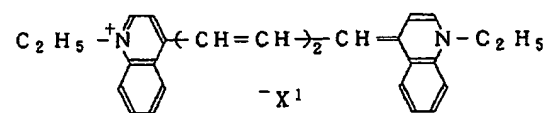
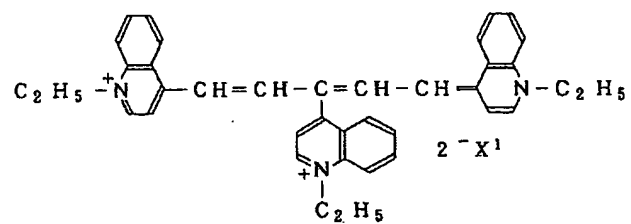
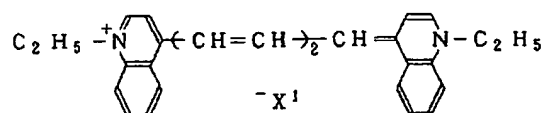
【0018】かかる基板の表面に感光性層を形成する。感光性層は、光吸収剤及び有機高分子物質及び要すればその他の添加剤を、適宜の溶剤を用いて溶解又は分散させた塗布液を、基板表面（着肉性層の上面）に塗布することにより形成される。本発明において用いられる光吸収剤は、 $600\sim 1300\text{nm}$ の光を効率よく吸収し、熱に変換して感光性層のアブレーションを起こし感光性層を除去すると同時に、それによって生ずる熱にตอบสนองして親水性層のアブレーションを誘引し、溶解、揮発あるいは燃焼させ、及び／または、感光性層のアブレーションの際の圧力により、親水性層を除去せしめる機能を有する。

【0019】光吸収剤は $600\sim 1300\text{nm}$ の光を吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有するものであれば、特に限定されることなく用いることが出来るが、具体的には、有機、無機の顔料、有機の色素、金属等を挙げることが出来る。具体的には、例えばカーボンブラック（三菱化学社の製品であるMA-7、MA-100、MA-220、#5、#10、デグッサ社の製品であるカラーブラックFW2、FW20、プリンテックスVなど）；黒鉛；チタン、クロム等の金属；酸化チタン（三菱マテリアル社製、チタンブラック13M等）、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化タングステン等の金属酸化物；チタンカーバイト等の金属炭化物；金属ホウ化物；特開平4-322219号公報に記載されている無機黒色顔料、アゾ系のブラック顔料、リオノールグリーン2YS、緑色顔料7などの黒、緑などの有機顔料が用いられる。また、「特殊機能色素」（池森・住谷編集、1986年（株）シーエムシー発行）、「機能性色素の化学」（松垣編集、1981年（株）シーエムシー発行）、「色素ハンドブック」（大河、平嶋、松岡、北尾編集、講談社発行）、（株）日本感光色素研究所が1995年に発行したカタログ及びExciton Inc. が1989年に発行したレーザー色素カタログ等に記載されている近赤外領域に吸収を有する色素も用いられる。このような $600\sim 1300\text{nm}$ の波長領域に吸収を有する色素のいくつかを下記の第1表に例示する。

【0020】

【表1】

第 1 表
光熱変換色素及び顔料



【0021】

【表2】

(6)

特開平 11-119413

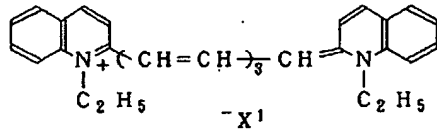
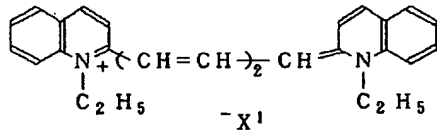
9

10

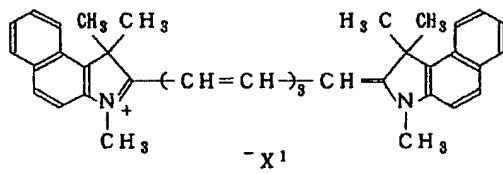
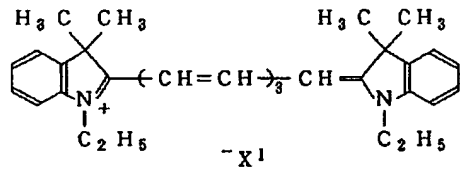
第 1 表 (つづき)

【0022】

【表3】



10



20

30

40

50

$$\begin{array}{c}
 \text{NaO}_3\text{S} \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}^+ \\
 \text{(CH}_2)_4 \text{SO}_3^-
 \end{array}
 \left(\text{CH}=\text{CH} \right)_3
 \begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{SO}_3\text{Na} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \\
 \text{(CH}_2)_4 \text{SO}_3\text{Na}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{O} \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}^+ \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \left(\text{CH}=\text{CH} \right)_3
 \begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{OCH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 - \text{X}^1$$

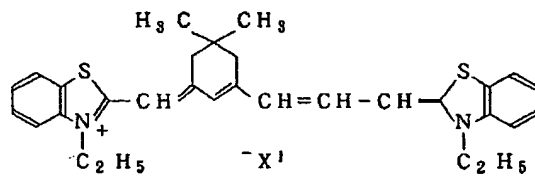
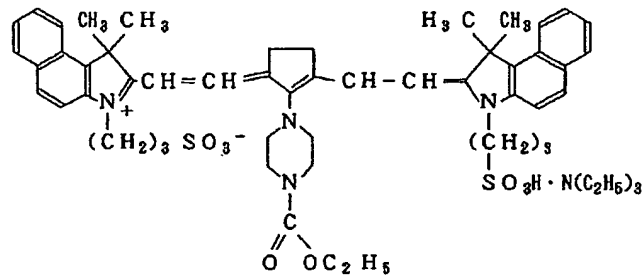
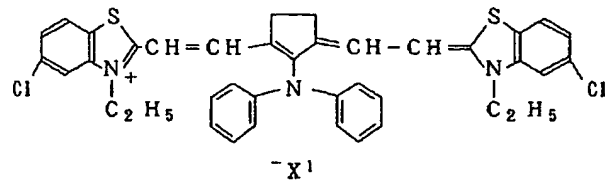
$$\begin{array}{c}
 \text{S} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}^+ \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 \left(\text{CH}=\text{CH} \right)_3
 \begin{array}{c}
 \text{S} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 - \text{X}^1$$

$$\begin{array}{c}
 \text{S} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}^+ \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_4\text{H}_2 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

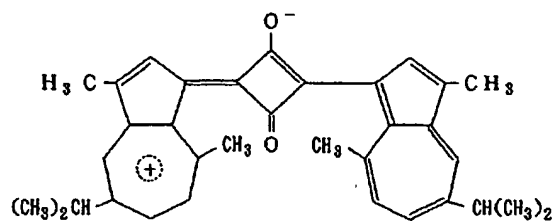
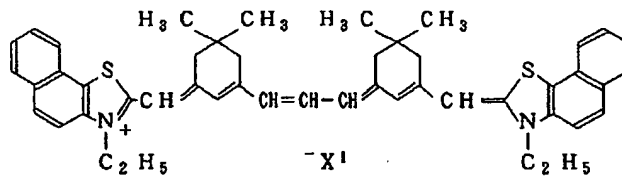
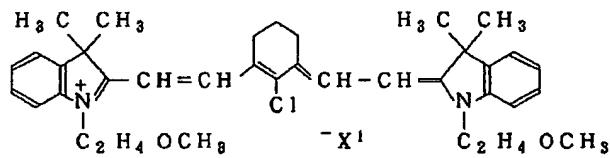
$$\begin{array}{c}
 \text{SO}_3^- \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_4
 \end{array}$$

【表 4】

第 1 表 (つづき)

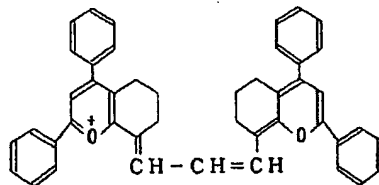
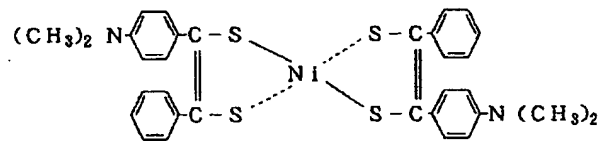
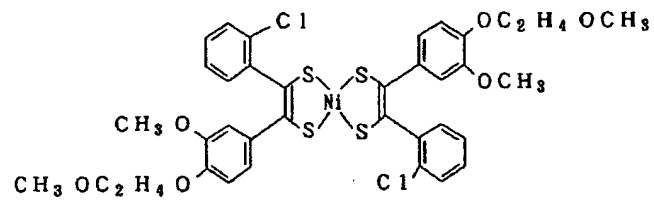
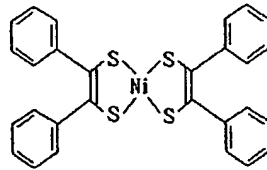


【0024】

【表5】
第 1 表 (つづき)

【0025】

第 1 表 (つづき)

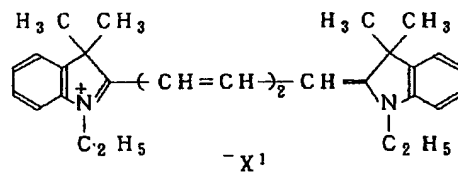
-X¹

【0026】
【表7】

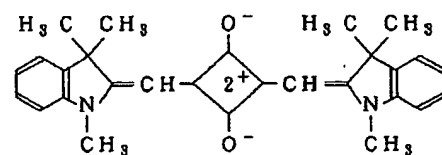
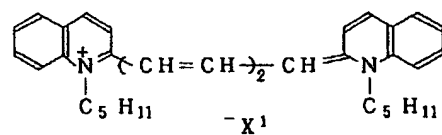
18

【表 8】

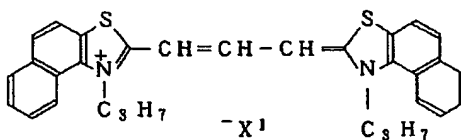
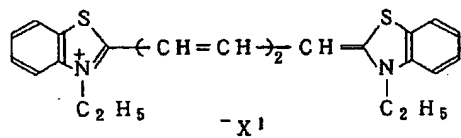
第 1 表 (つづき)



10



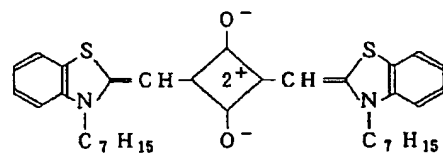
20



【0027】

【0028】

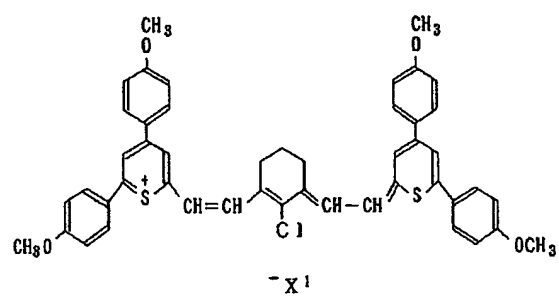
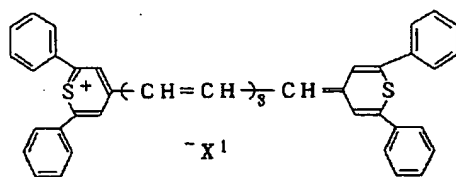
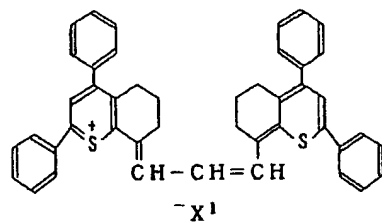
【表 9】



30

40

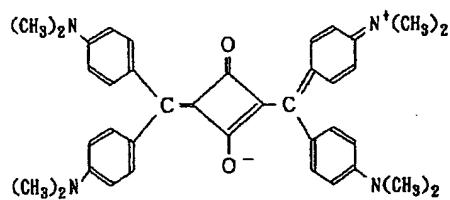
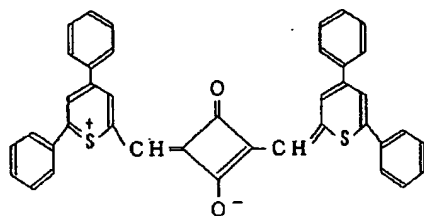
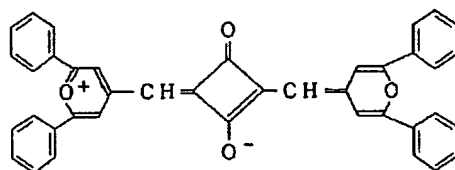
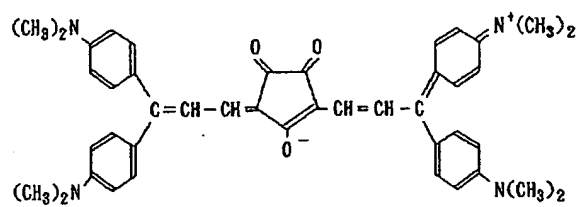
第 1 表 (つづき)



【0029】

【表10】

第 1 表 (つづき)



【 0 0 3 0 】

30 【表 1 1】

【 0 0 3 1 】

Chemical structures of the polymers are shown below:

(a) $\text{poly}\left[2,2'-(1,3\text{-phenylene})-5,5'\text{-bis}(4\text{-(diethylamino)phenyl})-1,4\text{-bis}(\text{oxazol-2-ylidene})\text{ethyne}\right]$

(b) $\text{poly}\left[2,2'-(1,3\text{-phenylene})-5,5'\text{-bis}(4\text{-(dimethylamino)phenyl})-1,4\text{-bis}(\text{oxazol-2-ylidene})\text{ethyne}\right]$

(c) $\text{poly}\left[2,2'-(1,3\text{-phenylene})-5,5'\text{-bis}(4\text{-(dimethylamino)phenyl})-1,4\text{-bis}(\text{phenylidene})\text{ethyne}\right]$

【表 13】

ポリメチン色素：IR-820B（日本火薬社製）

ニグロシン色素：Colour Index Solvent Black 5

ニグロシン色素：Colour Index Solvent Black 7

ニグロシン色素：Colour Index Acid Black 2

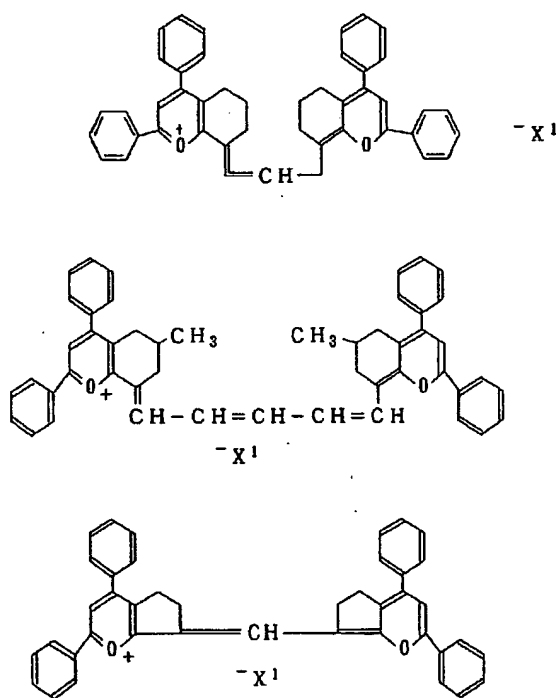
カーボンブラック：MA-100（三菱化学社製）

一酸化チタン：チタンブラック13M（三菱マテリアル社製）

一酸化チタン：チタンブラック12S（三菱マテリアル社製）

【0033】

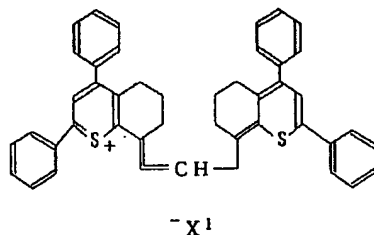
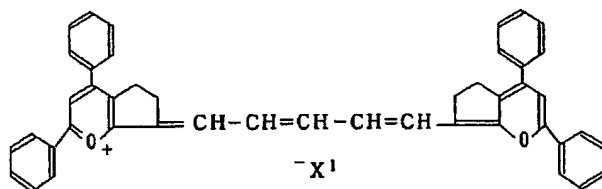
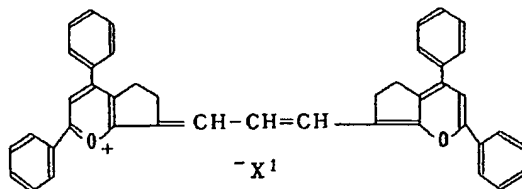
第 1 表¹⁰ 【表14】
表（つづき）



【0034】

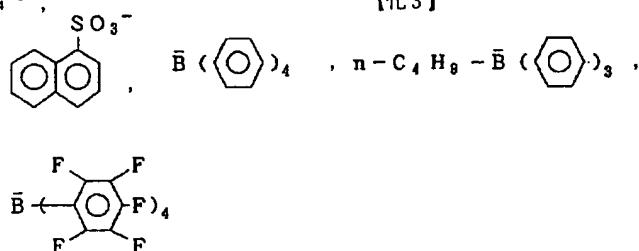
【表15】

第 1 表 (つづき)



【0035】(第1表中、 $-X^1$ は、 Br^- 、 I^- 、 C
 l^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、

【0036】
 【化3】



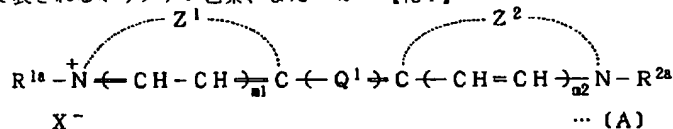
【0037】を表す。)

これらの内、特に好ましい色素は、波長域650～1300 nmにおいては下記一般式 [A] で表されるシアニン色素、一般式 [B] で表されるポリメチン色素、また

下記一般式 [C] で表わされるピリリウム色素またはチオピリリウム色素である。

【0038】

【化4】



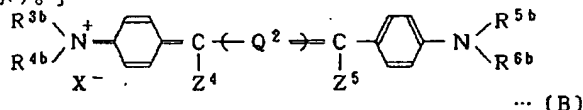
【0039】[式中、 R^{1a} 、 R^{2a} は置換基を有していても良い C_8 以下のアルキル基であり、該置換基は、フェニル基、フェノキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシ基であり； Q^1 は置換基を有していても良いヘプタメチン基であり、該置換基は、 C_8 以下のアル

キル基、ハロゲン原子、アミノ基であるか、該ヘプタメチン基がその2つのメチン炭素上の置換基が相互に結合して形成された置換基を有していても良いシクロヘキセン環またはシクロペンテン環を含むものであっても良く、該置換基は C_6 以下のアルキル基またはハロゲン原

子であり； m^1 ， m^2 は各々が0または1であり；
 Z^1 ， Z^2 は含窒素複素環を形成するに必要な原子群で
 あり； X^- は対アニオンを示す。]

【0040】

【化5】

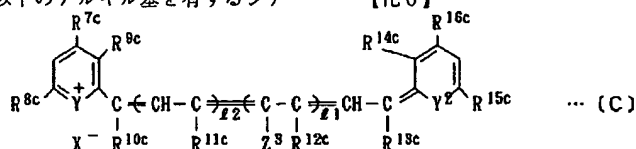


【0041】【式中、 $R^{3b} \sim R^{6b}$ は C_8 以下のアルキル
 基であり； Z^4 ， Z^5 は置換基を有していても良いアリ
 ール基であり、該アリール基は、フェニル基、ナフチル
 基、フリル基またはチエニル基であり、該置換基は C_4
 以下のアルキル基、 C_8 以下のアルキル基を有するジア

ルキルアミノ基、 C_8 以下のアルコキシ基およびハロゲ
 ン原子である。 Q^2 はトリメチン基またはペンタメチン
 基を示し； X^- は対アニオンを示す。]

【0042】

【化6】



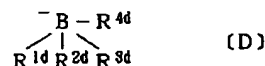
【0043】【式中、 Y^1 ， Y^2 は酸素または硫黄原
 子； R^{7c} ， R^{8c} ， R^{15c} および R^{16c} は置換基を有して
 いても良いフェニル基またはナフチル基であり、該置換
 基は C_8 以下のアルキル基もしくは C_8 以下のアルコシ
 キ基であり； 1^1 と 1^2 は各々独立に0または1を示
 し； $R^{9c} \sim R^{14c}$ は水素原子または C_8 以下のアルキル
 基を示すかあるいは各々独立に R^{9c} と R^{10c} ， R^{11c} と
 R^{12c} または R^{13c} と R^{14c} とが相互に結合して

ン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナ
 フタリン-1-スルホン酸、酢酸、有機ホウ酸等の有機
 酸のアニオンを挙げることができる。

【0046】またさらに対イオンが下記一般式 (D) の
 有機ホウ酸アニオンである色素が塗布溶剤に対する溶解
 性に優れ好ましい。

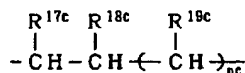
【0047】

【化8】



【0044】

【化7】



【0045】（但し $R^{17c} \sim R^{19c}$ は水素原子または C
 6 以下のアルキル基であり、 n^c は0または1を示
 す。）の連結基を形成しても良く； Z^3 はハロゲン原子
 または水素原子を、 X^- は対アニオンを示す。]

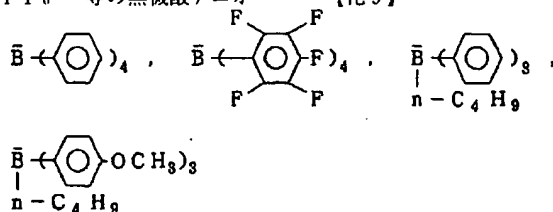
以上の [A]，[B] および [C] 式における対アニオ
 ン X^- を具体的に示すに、例えば、 Cl^- ， Br^- ， I^-
 $^-$ ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_6^- 等の無機酸アニオ

【0048】（式中、 $R^{1d} \sim R^{4d}$ はそれぞれ置換基を
 有していてもよい $C_1 \sim C_{15}$ のアルキル基、置換基を有
 していてもよい $C_6 \sim C_{15}$ のアリール基、置換基を有し
 ていてもよい $C_4 \sim C_{15}$ の芳香族ヘテロ環基を表わ
 す。）

具体的な有機ホウ酸イオンの例としては

【0049】

【化9】



【0050】等を挙げることが出来る。これら光吸収剤
 は、単独あるいは複数混合し、感光性層塗布溶液中に溶
 解又は、分散させて用いられる。光吸収剤の感光性層中
 での配合率は、全感光性層固形分の5～100重量%、
 好ましくは10～98重量%、更に好ましくは20～9
 5重量%である。光吸収剤の配合率が著しく低いと、光

を十分吸収できず、アブレーションの効果が低下しやす
 い。この場合、感光性層の膜厚は、0.05～100 μ
 m、好ましくは0.1～30 μ m、さらに好ましくは
 0.3～10 μ mである。

【0051】本発明で用いられる感光性層に含有される
 有機高分子物質は、塗膜性、感光性層中の膜強度、及び

アブレーションの効果を高める目的で使用され、光吸収剤との相溶性に優れたものが選ばれる。有機高分子物質としては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸等の不飽和酸と、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチルスチレン等との共重合体；ポリメチルメタクリレートに代表されるメタクリル酸アルキルやアクリル酸アルキルの重合体；(メタ)アクリル酸アルキルとアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン等との共重合体；アクリロニトリルと塩化ビニルや塩化ビニリデンとの共重合体；側鎖にカルボキシル基を有するセルロース変性物；ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン；フェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、及び／又はキシレノールとアルデヒド、アセトン等との縮合反応で得られるノボラック樹脂；エピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル；可溶性ナイロン；ポリ塩化ビニリデン；塩素化ポリオレフィン；塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体；酢酸ビニルの重合体；アクリロニトリルとスチレンとの共重合体；アクリロニトリルとブタジエン及びスチレンとの共重合体；ポリビニルアルキルエーテル；ポリビニルアルキルケトン；ポリスチレン；ポリウレタン；ポリエチレンテレフタレートイソフタレート；アセチルセルロース；アセチルプロピオキシセルロース；アセチルブトキシセルロース；ニトロセルロース；セルロイド；ポリビニルブチラール等が用いられる。該有機高分子物質の感光性層における配合率は、全感光性層固形分の5～95重量%、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは20～80重量%である。

【0052】また上記感光性層中には、印刷インク着肉性を高める目的で疎水性基を有する各種添加剤、例えば *p*-オクチルフェノール・ホルマリンノボラック樹脂、*p*-ブチルフェノール・ホルマリンノボラック樹脂、*p*-tert-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂等の変性ノボラック樹脂、また、更にこれら変性ノボラック樹脂の *o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、フッ素系の界面活性剤を添加したり、アブレーションの効果を高める目的で、自己酸化性のニトロセルロース等のニトロ化合物、炭酸エステル化合物、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸塩、過酸化ベンゾイル、過安息香酸エステル等の過酸化物、或いは発泡性のアゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、N, N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン等のニトロ化合物、*p*-トルエンスルホンヒドラジン、*p*, *p'*-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジン)等のスルホンヒドラジド化合物等を感光性層の全固形分に対し0～70重量%、好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～60重量%添加して用いることが出来る。

【0053】アブレーション効果を高める有機高分子物

質として、以下に説明するニトロセルロースが好ましく用いられる。かかるニトロセルロースは、近赤外レーザー光を光吸収剤が吸収し発生した熱により分解し、効率よく低分子のガスを発生することにより、感光性層上に設けられた親水性層のうちの、レーザー露光部の除去を促進する機能を有する。

【0054】ニトロセルロースは、通常の方法により精製した天然のセルロースを混酸で硝酸エステル化し、セルロースの構成単位であるグルコピラノース環に存在する3個の水酸基の部分にニトロ基を一部又は全部導入することによって得られるものである。本発明に用いられるニトロセルロースの硝化度は2～13であり、好ましくは10～12.5であり、更に好ましくは11～12.5である。ここで、硝化度とは、ニトロセルロース中の窒素原子の重量%を表す。硝化度が著しく高いと、アブレーションの促進効果は高められるものの、室温安定性が低下する傾向にあり、また、ニトロセルロースが爆発性となり、印刷版を作製する際のニトロセルロースの取り扱いに危険が伴う。硝化度が著しく低いと、アブレーションの促進効果が充分得られない。

【0055】また、ニトロセルロースの重合度は20～200であり、好ましくは25～150である。重合度が著しく高いと、親水性層の除去が不完全になり、レーザー露光部分(画像部分)のインク着肉性が不良になる傾向にある。重合度が著しく低いと、感光性層の塗膜性が不良になるとともに、親水性層の剥離が生じやすくなる傾向にある。ニトロセルロースの感光性層中での配合率は、感光性層全固形成分に対して0～80重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは30～70重量%である。

【0056】本発明に使用される親水性層は、印刷時供給される湿し水により表面が水の薄膜で覆われた状態(ウェット状態)になり、エマルジョン状態の印刷インクと接触した際に、親油性のインク粒子の付着を防ぎ印刷物上の非画像部を形成させる機能を有する。本発明の親水性層中には、湿し水を吸収し、親水性層上に水の薄膜を形成する機能を有する親水性アクリル系重合体を含有させる。該親水性アクリル系重合体は、印刷時、感光性層表面から剥離除去されることを防ぐため、親水性アクリル系単量体を光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と共に感光性層表面に塗布した後、光又は熱により、重合、硬化させて形成することが好ましい。即ち、照射又は加熱により、感光性層表面の水素原子が引き抜かれ感光性層上に生成したラジカルとアクリル系単量体が付加重合したアクリル系グラフト重合体が生成し、これが親水性層を強固に感光性層に固定する機能を発現する。このグラフト重合及びその機構に関しては、S. Tazuke and H. KimuraのJ. Polym. Sci. Lett. Ed. 16, 497 (1978) ; Makromol. Chem. 179, 26

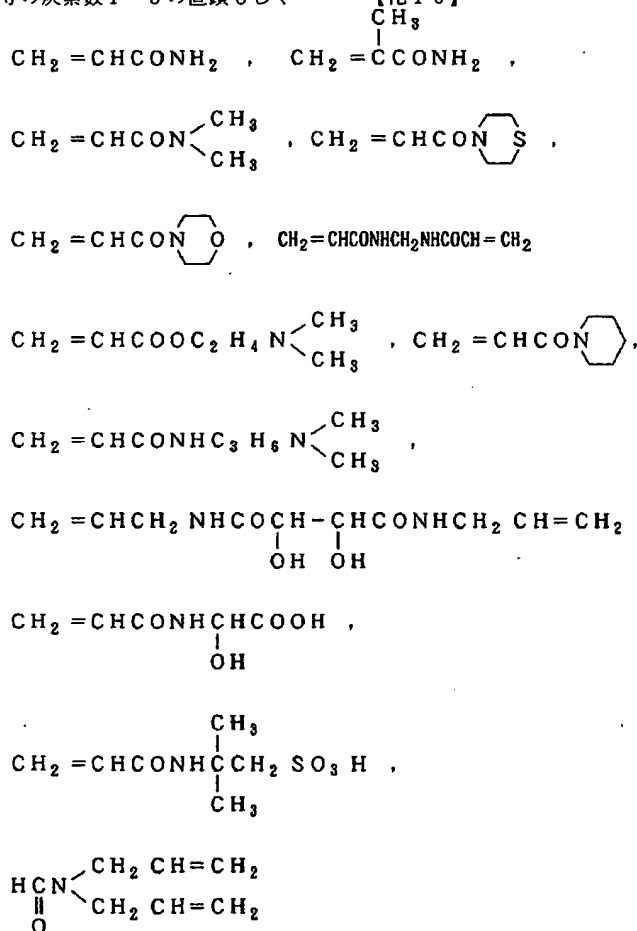
03 (1978); J. Polym. Sci. Lett. Ed. 15, 2702 (1977) 等の文献に記載されている。

【0057】本発明のグラフト重合に用いられる親水性アクリル系単量体としては前記一般式(I)で示されるものが挙げられる。一般式(I)において、R¹, R²としては水素原子、あるいはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数1~5の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示すが、好ましくは水素原子またはメチル基である。R³あるいはR⁶は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、ブチレン基、ペンチレン基等の炭素数1~5の直鎖もしくは

は分岐のアルキレン基あるいは、これらアルキレン基に対応するアルキレンオキシ基、アルキレンアミノ基が挙げられる。R⁴, R⁵は水素原子、上述の如き炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。これらの基に於ける置換基としては水酸基、カルボキシル基、スルホン酸等が挙げられる。また、NR⁴ R⁵がヘテロ環基を形成する場合は、ピリジル、モルホリノ、チオモルホリノ等の酸素原子あるいは硫黄原子を含有していてもよいヘテロ環が挙げられる。一般式(I)で示される親水性アクリル系単量体の具体例を以下に示す。

【0058】

【化10】



【0059】(Acrylamidomethyl)cellulose acetate butyrate 重量平均分子量(Mw)10000、acetyl 12.8重量%, butyryl 38.9重量%, acrylamidomethyl 0.6重量%, hydroxyl 1.4重量%,

(Acrylamidomethyl)cellulose acetate propionate (Mw)20000、acetyl 0.5重量%, propionyl 42.0重量%, acrylamidomethyl 3.0重量%, hydroxyl 3.2重量%,

【0060】これら親水性アクリル系単量体を光或いは熱によりラジカルを発生させる重合開始剤としては、公

知のもの、例えば、山下晋三、金子東助著「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)、加藤清視著「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会(1985)、赤松清監修「新感光性樹脂の実際技術」シーエムシー、頁102-14(1987)等に記載のものから適宜選択して使用することができる。具体的には、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、ファインケミカル、1991年3月1日号Vol. 20, No. 4, 頁16-26

に記載のジアルキルアセトフェノン系、ベンジルジアルキルケタール系、ベンゾインアルキルエーテル系、チオキサントン誘導体、アシルホスフィンオキサイド系等、その他、特開昭58-40302号公報、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリアルビイミダゾール系、s-トリハロメチルトリアジン系、特開昭59-152396号公報に記載のチタノセン系等を挙げることができる。

【0061】また、紫外～550nmの可視光に感応する光重合開始系としては、例えば、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリアルビイミダゾールと（p-ジアルキルアミノベンジリデン）ケトンの系（特開昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、置換トリアジンとメロシアン色素の系（特開昭54-151024号公報）、ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号各公報）、置換トリアジンと増感剤の系（特開昭58-29803号、特開昭58-40302号各公報）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-56403号公報）、ジアルキルアミノフェニル基を含有する増感剤とビイミダゾール（特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報）を挙げることが出来る。

【0062】また、熱によりラジカルを発生する重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド等の有機過酸化物と、N、N-ジメチルアニリン、テトラヒドロキノリン、トリエチルアミン等のアミンとの組合せ、過酸化水素と硫酸鉄(II)との組合せ、過硫酸カリウムとトリエタノールアミンとの組合せ等が挙げられる。これらの使用量は、親水性層を形成する全固形分に対して、親水性アクリル系単量体は10～99重量%、好ましくは30～98重量%、さらに好ましくは50～95重量%であり、重合開始剤は0.1～30重量%、好ましくは0.5～15重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

【0063】本発明の親水性層中には、非画像部分の耐刷性を向上させる目的で、必要に応じて、前記の親水性アクリル系グラフト重合体以外の親水性バインダーポリマーを含有させることが出来る。該親水性バインダーポリマーとは、炭素-炭素結合から構成されたポリマーに側鎖として、カルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上かつ複数個含有する網目化されたポリマー、または炭素原子、炭素-炭素結合の何れかが、少なくとも一種以上の

酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子で連結されたポリマー若しくはその側鎖にカルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上かつ複数個含有するポリマーであり、具体的には、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ環状付加重合系、ポリ(メタ)アクリル酸系、ポリ(メタ)アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系或いはセルロース誘導体系等のポリマーが例示出来る。中でも、セグメント側鎖に水酸基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、アミノ基またはそのハロゲン化水素塩、スルホン酸基またはそのアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミド基のいずれかをまたはこれらを組み合わせたものを繰り返し有するもの、さらにこれらの親水性官能基と主鎖セグメントの一部にポリオキシエチレン基を重ね有するものは親水性が高く好ましい。これらに加えて親水性バインダーポリマーの主鎖若しくは側鎖にウレタン結合若しくはウレア結合を有するものは親水性のみならず非画像部の耐刷性も向上するのでさらに好ましい。

【0064】本発明に用いられる親水性バインダーポリマーは必要に応じ、後述する種々のその他の成分を含んでよい。本発明の親水性バインダーポリマーの具体例を以下に例示する。(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の水酸基、カルボキシル基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、リン酸あるいはその塩、アミド基、アミノ基、エーテル基といった親水性基を有する親水性モノマーの中から少なくとも一種を用いて親水性ホモ若しくはコポリマーを合成する。

【0065】親水性ポリマー中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基或いはその塩、エポキシ基といった官能基を有する親水性バインダーポリマーは、これらの官能基を利用し、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等のエチレン付加重合性不飽和基或いはシンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、p-フェニレンジアクリレート基等の環形成基を導入した不飽和基含有ポリマーを得る。これに、必要により、該不飽和基と共重合し得る単官能、多官能モノマーと後述の重合

開始剤と後述の他の成分とを加え、適当な溶媒に溶解し、ドーブを調整する。これを支持体上にコーティングし乾燥後或いは乾燥を兼ねて三次元架橋させる。

【0066】水酸基、アミノ基、カルボキシル基といった活性水素を含有する親水性バインダーポリマーは、イソシアネート化合物或いはブロックポリイソシアネート化合物および後述の他の成分と共に上記の活性水素非含有溶剤中に添加しドーブを調合し支持体に塗布し乾燥後或いは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。親水性バインダーポリマーの共重合成分にグリシジル(メタ) 10 アクリレートなどのグリシジル基、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマーを併用することができる。グリシジル基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、1, 2-エタンジカルボン酸、アジピン酸といった α , ω -アルカン若しくはアルケンジカルボン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、1, 2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、20 テトラエチレングリコール等のオリゴアルキレンまたはポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物を用い、これらとの開環反応を利用して三次元架橋出来る。

【0067】カルボキシル基、アミノ基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、エチレンまたはプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、 30 1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物を用いたエポキシ開環反応等を利用して三次元架橋することが出来る。

【0068】セルロース誘導体などの多糖類やポリビニルアルコールあるいはその部分鹸化物、グリシドールホモ若しくはコポリマー若しくはこれらをベースとした親水性バインダーポリマーは、これらが含有する水酸基を利用し、前述の架橋反応し得る官能基を導入し、前述の方法で三次元架橋構造をもたらしことが出来る。ポリオキシエチレングリコール等の水酸基またはアミノ基をポリマー末端に含有するポリオールあるいはポリアミンと 40 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成した親水性ポリウレタン前駆体に、エチレン付加重合性不飽和基あるいは環形成基を導入したポリマーを用い前述の方法で三次元架橋できる。

【0069】合成された親水性ポリウレタン前駆体が、

イソシアネート基末端を有する場合は、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、桂皮酸、桂皮アルコール等の活性水素を有する化合物と、または、水酸基あるいはアミノ基末端を有する場合は、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどと反応させる。

【0070】多塩基酸とポリオール或多塩基酸とポリアミンとを塗布後、加熱により三次元架橋させたり、カゼイン、グルー、ゼラチン等の水溶性コロイド形成化合物を加熱により三次元架橋させて網目構造を有する親水性バインダーポリマーを形成してもよい。さらに、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールといった水酸基含有モノマーやアリルアミンから合成したホモ若しくはコポリマー、部分鹸化ポリビニルアルコール、セルロース誘導体といった多糖類、グリシドールホモ若しくはコポリマー等の、水酸基、アミノ基含有親水性ポリマーと一分子中に二個以上の酸無水基を有する多塩基酸無水物との反応で三次元架橋した親水性バインダーポリマーを形成する方法もある。

【0071】多塩基酸無水物としては、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、1, 3, 3a, 4, 5, 9bヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物を例示できる。

【0072】末端にイソシアネート基を残したポリウレタンとポリアミン或いはポリオール等の活性水素含有化合物と後述の他の成分とを溶剤中に溶解若しくは分散させ支持体に塗布して溶剤を除去した後、キュアリングし三次元架橋させることも出来る。この場合、親水性はポリウレタン若しくは活性水素含有化合物のいずれか若しくは両方のセグメント、側鎖に親水性官能基を導入することにより付与すればよい。親水性を発現するセグメント、官能基としては上記記載の中から適宜選択すればよい。

【0073】使用することの出来るポリイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビ

シクロヘプタントリイソシアネート等が例示できる。

【0074】親水性層形成前後のハンドリング時、イソシアネート基が変化するのを防ぐことを目的に、イソシアネート基を公知の方法でブロック化（マスク化）しておくのが好ましい場合もある。たとえば、岩田敬治著「プラスチック材料講座②ポリウレタン樹脂」日刊工業新聞社刊（1974）、頁51-52、岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊（1987）、頁98、419、423、499、等に従い、酸性亜硫酸ナトリウム、芳香族2級アミン、3級アルコール、アミド、フェノール、ラクタム、複素環化合物、ケトオキシム等が使用できる。イソシアネート再生温度が低温であって親水性のものが好ましく、例えば酸性亜硫酸ナトリウムがあげられる。

【0075】前述の非ブロック化或いはブロック化ポリイソシアネートの何れかに付加重合性不飽和基を導入し、架橋の強化や親油性成分との反応に利用してもよい。架橋間平均分子量等架橋度の程度は、使用するセグメントの種類、会合性官能基の種類と量等により異なるが、要求される耐刷性に応じ決めていけばよい。通常、架橋間平均分子量は500～5万の範囲で設定される。500より短いとかえって脆くなる傾向があり、5万より長いと湿し水で膨潤し耐刷性が損なわれるので好ましくない場合もある。耐刷性、親水性のバランス上、800～3万さらには1000～1万程度が実用的である。これら親水性バインダーポリマーの配合率は、親水性層の全固形分に対して0～80重量%、好ましくは0～70重量%、さらに好ましくは0～60重量%である。本発明の親水性層中には、前記の一般式（b b）のアクリルモノマーの他に、必要に応じて下記の単官能モノマー、多官能モノマーを併用させてもよい。

【0076】具体的には、ビニルピリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、バラスチレンスルホン酸又はその塩、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量600）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均

分子量400）、

【0077】2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエチル）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ジエチル）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ポリエチル）フェニル〕プロパンまたはそのアクリレート体、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、

【0078】テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、イソボルニア（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラフルフリル（メタ）アクリレート、ペンジル（メタ）アクリレート、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ（メタ）アクリレート、トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、N-フェニルマレイミド、N-（メタ）アクリルオキシコハク酸イミド、N-ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素等がある。これらのモノマーは、前記一般式（b b）のアクリル化合物の0～50重量%、好ましくは0～30重量%、さらには0～15重量%の配合率で用いられる。

【0079】また、本発明に用いられる親水性層中には、湿し水の保水性を向上させる目的で、粒径10～40nmのコロイダルシリカ、粒径10～100nmのコロイダルアルミナ、酢酸、ギ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、イタコン酸等のカルボン酸或いはカルボン酸塩等の単独もしくは、それらの混合物を親水性層の全固形分に対して、0～80重量%、好ましくは0～70重量%の配合率で含有させることが出来る。

【0080】本発明における親水性層の膜厚は、0.1～100 μ m、好ましくは0.2～50 μ m、さらに好ましくは0.5～20 μ mである。本発明に係る上記の感光性層及び親水性層を基板上に設けたダイレクト感光性印刷版は、600～1300nmの光を発振する半導体レーザー光或いは、これに準ずる光源例えば、キセノンフラッシュ、発光ダイオード等を集光し、光密度、5MW/m²以上、好ましくは10MW/m²以上、さらに好ましくは20MW/m²以上、特に100MW/m²

2 以上のビームスポットにより走査露光を行い、露光部分をアブレーションさせて画像を形成する。ビーム径は通常5〜30 μm である。本発明の感光性平版印刷版は、アブレーション後、後処理なしに印刷版として使用されるが、該露光済み印刷版上に付着したアブレーションで発生した感光性層或いは親水性層の微粒子を除去する目的で、親水性層表面を必要に応じて水溶液又は有機溶剤を供給しながらブラシ、パッド、超音波、スプレー等の物理刺激を与える後処理を行ってもよい。

【0081】また、該アブレーションで発生した微粒子を除去する他の方法としては、該微粒子に対して親水性層より接着性の高い表面を有するカバーシートを露光済の感光性印刷版の親水性層上に、親水性表面と接着性のカバーシート表面が合わさるようにラミネートした後剥離する方法や、露光前に、該カバーシートであってレーザー光を通過させるカバーシートを上記と同様にラミネートし、露光後に剥離、親水性層上の微粒子を除く方法等が挙げられる。該カバーシートとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、紙等の基版上に、シリコンゴム、アイオノマー、酢酸ビニル等の粘着層を必要に応じて設けたものが挙げられる。

【0082】

【実施例】本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した基板、及び光吸収剤配下の通りである。

【0083】（基板）

K1：厚さ100 μm 、密度1.1 g/cm^3 のアート紙（断熱性基材）の両面に、厚さ35 μm 、密度1.2 g/cm^3 の発泡性ポリエチレンテレフタレートシートをラミネートした複合基板。

K2：厚さ100 μm 、密度1.6 g/cm^3 のポリエチレンテレフタレートシート

K3：厚さ300 μm 、密度2.7 g/cm^3 のアルミ板

K4：厚さ140 μm 、密度0.8 g/cm^3 の発泡ポリプロピレンシート（王子油化成紙社製、GWG）

K5：厚さ130 μm 、密度0.8 g/cm^3 の発泡ポリプロピレンシート（王子油化成紙社製、GWG）

K6：K3の発泡ポリプロピレンシートの裏面に厚さ0.2mm、密度2.7 g/cm^3 のアルミ板をラミネートした複合基板

【0084】なお、上記各基材に用いる材料の300K（27℃）における熱伝導度は以下の通りである。

アート紙：0.14W/mK（化学便覧基礎編II改訂4版、第70頁、1993年、丸善発行）

ポリエチレンテレフタレート：0.29W/mK（プラスチックデータハンドブック、第67頁、1980年、工業調査会発行）

アルミ板：237W/mK（化学便覧基礎編II改訂4版、第68頁、1993年、丸善発行）

発泡ポリプロピレン：0.18W/mK（発泡体の熱伝導率と気泡率との関係グラフ（プラスチックデータハンドブック、第69頁、1980年、工業調査会発行）を用いて、密度0.921 g/cm^3 時の無発泡状態のポリプロピレンの300K（27℃）における熱伝導度0.21W/mK（プラスチックデータハンドブック、第64頁、1980年、工業調査会発行）を基準に、発泡ポリプロピレンの密度0.8 g/cm^3 から算出される気泡率15%より求めた。）

【0085】また、K1、K6に記載のプラスチックシート又はアルミ板を断熱性基材にラミネートする際には、該プラスチックシート上にポリオール（タケラックA36H、武田薬品製）25重量部、ポリイソシアネート（タケネートA-7、武田薬品製）5重量部からなる固形分30重量%の酢酸エチルウレタン接着樹脂液を乾燥膜厚1.5 μm になるように塗布し、80℃で1分間乾燥させた後、該プラスチックシートの塗工面と断熱性基材表面または裏面が重なるように80℃で2kg/cm²、50cm/分でラミネート処理を施し、断熱性基材上にプラスチックシートを形成させた。

【0086】（光吸収剤）

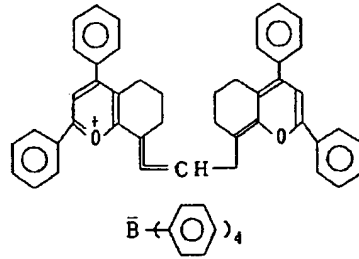
【0087】

【化11】

43

44

SS-1



SS-2

一酸化チタン：チタンブラック12S（三菱マテリアル社製）

SS-3

カーボンブラックMA100（三菱化学社製）

【0088】実施例1～8、比較例1

第2表に示す基板に下記の感光性組成物を塗布した。
塗布後、85℃で3分間乾燥し、乾燥膜厚2μmの感光性層設けた。続いて、該感光性層上に下記の親水性組成物を塗布液膜厚30μmで塗布した。次いで、塗布面

を3kW高压水銀灯を用いて露光距離60cmで2分間照射した後、未反応のアクリルアミドやそのホモポリマーを除去するため水洗し、80℃で2分間乾燥し、乾燥膜厚1μmの親水性層を形成した。

【0089】

(感光性層組成物)

光吸収剤：化合物（第2表に記載）

50重量部

有機高分子物質1：フェノキシ樹脂（PKH-J、ユニオンカーバイド社製）

50重量部

有機高分子物質2：ニトロセルロース；硝化度12（重量%）、平均重合度4

0

第2表記載の配合量

塗布溶媒：シクロヘキサノン

900重量部

【0090】

(親水性層組成物)

アクリルアミド

100重量部

光重合開始剤（ベンゾフェノン）

5重量部

増粘剤（ヒドロキシエチルセルロース；ヘキスト社製、チローゼH300）、

6重量部

界面活性剤（ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル；花王社製、

エマルゲン911）、

10重量部

塗布溶剤

水

195重量部

エタノール

75重量部

イソブチルアルコール

25重量部

ジエタノールアミン

32.5重量部

【0091】得られた感光性印刷版を、830nm半導体レーザー平版印刷版露光装置（クレオ社製、Trend setter 3244T）を用い、各種露光量で3～97%、220線の網点画像を画像露光した。このレーザー露光により、レーザー光を吸収した感光性層はアブレーションを起こし、上層の親水性層と共に除去され、3～97%のボジ様の親水性層網点画像が形成された。これを下記の基準で感度及びインク着肉性を評価した。

【0092】（感度）各種露光量での親水性層網点画像

を400倍の顕微鏡で観測し、97%の親水性層網点画像が再現する最低露光量により感度の評価を行った。露光量が低いほど高感度であることを示している。

【0093】（インク着肉性）最低露光量にてレーザー露光を施した印刷版上を、現像インク（富士写真フイルム社製現像インクPI-2）を付着させたスポンジを用いて5回コすり処理を施した後、該印刷版の50%の網点画像部分のインク着肉状況からインク着肉性の評価を行った。

A：網点画像部分の80%以上の部分にインクが付着。

B：網点画像部分の70%以上80%未満の部分にインクが付着。

C：網点画像部分の40%以上70%未満の部分にインクが付着。

D：インクの付着部分が網点画像部分の40%未満である。

【0094】比較例1

実施例で用いた親水性組成物の代わりに、下記の組成物を用い、塗布後、100℃で4分間乾燥し、乾燥膜厚

1.5μmの親水性層を設けた以外は実施例と同様に感光性印刷版を作成し、同様に評価した。

【0095】

(比較例の親水性層組成物)

ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、GL-05） 100重量部
水 900重量部

実施例及び比較例の結果を第2表に示した。

10 【表16】

【0096】

第2表

実施例	有機高分子物質(1)の配合量(重量部)	有機高分子物質(2)の配合量(重量部)	基板	基板の熱伝導度(W/mK)	光吸収剤	感度(mJ/cm ²)	インク着肉性
1	50	0	K1	0.14	SS-1	500	A
2	50	0	K2	0.29	SS-1	700	A
3	50	0	K3	237	SS-1	3000	A
4	50	0	K4	0.18	SS-1	500	A
5	50	0	K5	0.18	SS-1	500	A
6	0	50	K6	0.18	SS-1	300	A
7	50	0	K4	0.18	SS-2	600	A
8	50	0	K4	0.18	SS-3	700	A
比較例1	50	0	K3	237	SS-1	4000	D

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、親水性層にアクリルアミドのような水溶性アクリル系化合物のグラフト重合体を含有させることにより、感度並びに着肉性の優れたダ

イレクト感光性平板印刷版が得られる。特に熱伝導度の小さい基板を用いることにより、より優れた感度の印刷版が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/027

識別記号

503

FI

G03F 7/027

503